

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : H01M 6/18, G02F 1/15, H01M 10/40, H01G 9/02, G01N 27/26, H01M 4/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/62362 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Oktober 2000 (19.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03131 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 2000 (07.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 16 042.2 9. April 1999 (09.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Str. 40, D-49179 Ostercappeln (DE). BRONSTERT, Bernd [DE/DE]; Zanderstr. 35, D-67166 Otterstadt (DE). MÖHWALD, Helmut [DE/DE]; Mark- wardstrasse 16, D-76855 Annweiler (DE). TOBINAGA, Takeshi [JP/JP]; Sakuradai, 2-5-554 Yokkaichi (JP). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: WET-ON-WET COATING METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE BODIES THAT ARE SUITABLE FOR USE IN LITHIUM ION BATTERIES		
(54) Bezeichnung: NASS-IN-NASS-BESCHICHTUNGSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERBUNDKÖRPERN, DIE ZUR VERWENDUNG IN LITHIUMIONENBATTERIEN GEEIGNET SIND		
(57) Abstract The invention relates to a method for producing a composite body which comprises: A) at least one substrate film A, and, applied thereon, B) at least one separator layer B that contains 1 to 95 wt.-% of a solid substance and that is devoid of an electron-conductive, electrochemically active compound, and C) at least one cathode layer C or D) at least one anode layer D, or at least one cathode layer C and at least one anode layer D. The inventive method is characterized in that the at least one separator layer B and the at least one cathode layer C or the at least one anode layer D or the at least one cathode layer C and the at least one anode layer D are brought in contact with one another by a wet-on-wet coating method.		
(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers umfassend: A) mindestens eine Substratfolie A, und darauf aufgebracht, B) mindestens eine Separatorschicht B, die 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs enthält und frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung, und C) mindestens eine Kathodenschicht C oder D) mindestens eine Anodenschicht D, oder mindestens eine Kathodenschicht C und mindestens eine Anodenschicht D, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass die mindestens eine Separatorschicht B und die mindestens eine Kathodenschicht C oder die mindestens eine Anodenschicht D oder die mindestens eine Kathodenschicht C und die mindestens eine Anodenschicht D durch ein Nass-in-Nass-Beschichtungsverfahren miteinander in Kontakt gebracht werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

**Naß-in-Naß-Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Verbundkörpern,
die zur Verwendung in Lithiumionenbatterien geeignet sind**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles, sogenanntes Naß-in-Naß (wet
coating)-Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, die u.a. für
elektrochemische Zellen mit Lithiumionen-haltigen Elektrolyten geeignet sind,
sowie die Verwendung der so hergestellten Verbundkörper z.B. in oder als
15 Lithiumionenbatterie, Batterie, Sensor, elektrochromes Fenster, Display, Kon-
densator und ionenleitende Folie.

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt;
beispielsweise aus "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Ed., Vol
A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Seite 343-397.

20

Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien und die Lithiumionenbatterien
insbesondere als Sekundärzellen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energie-
speicherichte eine besondere Stellung ein.

25 Solche Zellen enthalten in der Kathode, wie u.a. in obigem Zitat aus "Ullmann"
beschrieben, lithiierte Mangan-, Cobalt-, Vanadium- oder Nickel-Mischoxide, wie
sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiV_2O_5 oder LiNiO_2
beschrieben werden können.

30 Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können, wie z.B.
Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der Lithiumionen aus
dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder
Nickelionen oxidiert werden. Diese Reaktion läßt sich in einer elektrochemischen
Zelle zur Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende
35 Verbindung, also das Anodenmaterial, und das lithiumhaltige Mischoxid, also das
Kathodenmaterial, durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen

aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern (Ladevorgang).

Die zur reversiblen Speicherung von Lithiumionen geeigneten Verbindungen werden dabei üblicherweise auf Ableitelektronen mittels eines Bindemittels fixiert.

5

Bei der Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Anodenmaterial. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Anodenmaterial zum Kathodenmaterial.

10

Zur Vermeidung eines Kurzschlusses innerhalb der elektrochemischen Zelle befindet sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch isolierende, für Lithiumkationen aber durchgängige Schicht. Dies kann ein sogenannter Festelektrolyt oder ein gewöhnlicher Separator sein.

15

Die Herstellung derartiger, für den Einbau in eine Lithiumionenbatterie geeigneter Verbundkörper, wie sie beispielsweise in der US 5,540,741 oder der US 5,478,668 beschrieben sind, erfolgte bislang nahezu ausschließlich durch herkömmliche Gießtechniken. D.h. es wurde zunächst eine Schicht des Verbundkörpers auf ein Substrat in der gewünschten Dicke aufgegossen und getrocknet. Nach dem vollständigen Trocknen dieser ersten Schicht wurde dann eine weitere Schicht des Verbundkörpers aufgebracht, wiederum getrocknet, usw.. Anschließend müssen die dort verwendeten Weichmacher noch extrahiert werden, was einen weiteren Arbeitsschritt bedeutet.

25

Ein Verfahren zur Herstellung eines mechanisch stabilen Verbundkörpers, der u.a. für die Verwendung in Lithiumionenbatterien geeignet ist, wird in der WO99/19917 der Anmelderin beschrieben. Gemäß dieser Anmeldung werden die einzelnen Schichten des Verbundkörpers zunächst z.B. auf eine temporäre Trägerfolie gegossen und getrocknet, ggf. einer Corona-Behandlung unterzogen und anschließend z.B. durch Heißlaminieren miteinander in Kontakt gebracht. Ferner beschreiben die WO98/44576 und die DE-A 197 13 046 ein Extrusionsverfahren zur Herstellung von Formkörpern für Lithiumionenbatterien, das die Schritte des Compoundierens und Schmelzextrudierens der Gemische aus denen die einzelnen Schichten des Verbundkörpers erhalten werden, umfaßt.

35

Der vorliegenden Erfindung lag nunmehr die primäre Aufgabe zugrunde, ein weiteres, gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von für die Verwendung in Lithiumionenbatterien geeigneten, mechanisch stabilen Verbundkörpern bereitzustellen. Insbesondere sollte
5 im Rahmen eines derartigen Verfahrens auf zusätzliche Schritte, wie die Extraktion von Weichmachern und aufwendiges Equipment verzichtet werden können.

Diese und weitere Aufgaben werden durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst. Somit betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung
10 eines Verbundkörpers umfassend

- A) mindestens eine Substratfolie A, und darauf aufgebracht,
- B) mindestens eine Separatorschicht B,
15 die eine Mischung I, enthaltend ein Gemisch II, bestehend aus
 - a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm und
 - 20 b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von
 - b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus
 - 25 α) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und
 - β) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine
30 radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon
- und
- b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel)
35 von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder

Seitenkette,

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt,

5 oder

ein Polymer oder Copolymer des Vinylchlorids, Acrylnitrils, Vinylidenfluorids, Vinylchlorids mit Vinylidenchlorid, Vinylchlorids mit Acrylnitril, Vinylidenchlorids mit Hexafluorpropylen, Vinylidenfluorids mit
10 Hexafluorpropylen und einem Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylfluorid, Tetrafluorethylen und einem Trifluorethylen

enthält,

15 und wobei die Schicht frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung, und

C) mindestens eine Kathodenschicht C, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung, die in der Lage ist, beim Laden
20 Lithiumionen abzugeben, enthält, oder

D) mindestens eine Anodenschicht D, die eine elektronenleitende, elektrochemische Verbindung, die in der Lage ist beim Laden
Lithiumionen aufzunehmen, enthält, oder

25

mindestens eine Kathodenschicht C und mindestens eine Anodenschicht D,

dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Separatorschicht B und die mindestens eine Kathodenschicht C oder die mindestens eine Anodenschicht D oder
30 die mindestens eine Kathodenschicht C und die mindestens eine Anodenschicht D durch ein Naß-in-Naß-Beschichtungsverfahren miteinander in Kontakt gebracht werden.

Im folgenden werden zunächst die einzelnen Schichten des erfindungsgemäß hergestellten Verbundkörpers detailliert beschrieben und anschließend auf die
35 Verarbeitungsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens eingegangen.

Substratfolie A

Als Substratfolie A kann prinzipiell jede Folie verwendet werden, die mechanisch ausreichend stabil ist, um als Unterlage für die weiteren Schichten des Verbundkörpers zu dienen. Im einzelnen sind zu nennen: temporäre Trägerfolien auf
5 Polyamid- oder Polyester-Basis, wie z.B. Nylon oder PET; Kunststoff-beschichtetes Papier; Polyolefinfolien; Glassubstrate, insbesondere ITO-beschichtete Glassubstrate; Folien auf der Basis von mikroporösem Polyethylen, die in Batterien im allgemeinen als konventionelle Separatoren verwendet werden und die Batterie
10 aufgrund ihres Schmelzverhaltens mit einem sogenannten Shut-down-Mechanismus versehen. Derartige Folien sind u.a. in EP-A 0 715 364, EP-A 0 798 791 sowie DE-A 198 50 826 beschrieben. Vorzugsweise handelt es sich jedoch um mindestens ein Metall enthaltende Folie. Dies schließt sowohl mit Metall beschichtete oder bedampfte Substratfolien ein oder aber Metallfolien an sich, wobei unter letzteren
15 wiederum typischerweise als Ableiterelektroden verwendete Metallfolien bevorzugt sind. Im einzelnen sind als besonders bevorzugte Ausführungsformen Cu-Folien als Ableiterkathode und Al-Folien als Ableiteranode zu nennen. Die Schichtdicke dieser Folien beträgt 5 bis 1000 μm , vorzugsweise 5 bis 100 μm , weiter bevorzugt 5 bis 30 μm .

20

Separatorschicht B

Der Begriff „Feststoff III“ umfaßt alle unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegenden Verbindungen, die bei Betrieb der Batterie unter den beim Laden
25 von Batterien, insbesondere Lithiumionenbatterien, herrschenden Bedingungen weder Elektronen aufnehmen noch diese abgeben.

Als Feststoff III werden in dieser Schicht in erster Linie anorganische Feststoffe, vorzugsweise ein anorganischer basischer Feststoff, ausgewählt aus der Gruppe
30 bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Silicaten, Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Nitriden, Amiden, Imiden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamiden, Polyimiden; einer Feststoffdispersion enthaltend ein derartiges Polymer; und einem Gemisch aus zwei oder
35 mehr davon, eingesetzt.

Beispielhaft zu nennen sind insbesondere: Oxide, wie z.B. Calciumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Titandioxid, Mischoxide, beispielsweise der Elemente Silicium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Titan; Silicate, wie
 5 z.B. Leiter-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilicate, vorzugsweise Wollastonit, insbesondere hydrophobierter Wollastonit, Sulfate, wie z.B. Alkali- und Erdalkalimetallsulfate; Carbonate, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie z.B. Calcium-, Magnesium oder Bariumcarbonat oder Lithium-, Kalium oder Natriumcarbonat; Phosphate, beispielsweise Apatite; Nitride; Amide; Imide; Carbide; Polymere, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid; Polyamide; Polyimide; oder andere Thermoplaste, Duomere oder
 10 Mikrogele, Feststoffdispersionen, insbesondere solche, die die oben genannten Polymere enthalten, sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

15 Weiterhin können als Feststoff III erfindungsgemäß anorganische Li-Ionen leitende Feststoffe, vorzugsweise ein anorganischer basischer Li-Ionen leitenden Feststoff eingesetzt werden.

20 Dabei sind zu nennen: Lithiumborate, wie z.B. $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiBO_2 , wobei x eine Zahl von 0 bis 20 sein kann; Lithium-Aluminate, wie z.B. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, LiAlO_2 ; Lithium-Aluminosilicate, wie z.B. Lithium enthaltende Zeolithe, Feldspäte, Feldspatvertreter, Phyllo- und Inosilicate, und insbesondere $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Spodumen), $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$
 25 (Petullit), LiAlSiO_4 (Eukryptit), Glimmer, wie z.B. $\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2$, $\text{K}[\text{Li},\text{Al},\text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2$; Lithium-Zeolithe, insbesondere solche in Faser-, Blatt-, oder Würfel-Form, insbesondere solche mit der allgemeinen Formel $\text{Li}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ wobei z der Wertigkeit entspricht, x 1,8 bis ca. 12 und y 0 bis ca. 8 ist; Lithium-Carbide, wie z.B. Li_2C_2 , Li_4C , Li_3N ; Lithium-Oxide und -Mischoxide, wie z.B. LiAlO_2 , Li_2MnO_3 , Li_2O , Li_2O_2 , Li_2MnO_4 , Li_2TiO_3 ;
 30 Li_2NH ; LiNH_2 ; Lithiumphosphate, wie z.B. Li_3PO_4 , LiPO_3 , LiAlFPO_4 , $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$, LiFePO_4 , LiMnPO_4 ; Li_2CO_3 ; Lithium-Silicate in Leiter-, Ketten-, Schicht-, und Gerüst-Form, wie z.B. Li_2SiO_3 , Li_2SiO_4 und Li_6Si_2 ; Lithium-Sulfate, wie z.B. Li_2SO_4 , LiHSO_4 , LiKSO_4 ; die bei der Diskussion der Kathodenschicht
 35 genannten Li-Verbindungen, wobei bei deren Verwendung als Feststoff III die Anwesenheit von Leitrüß ausgeschlossen ist; sowie Gemische aus zwei oder mehr

der oben genannten Li-Ionen leitenden Feststoffe.

Besonders geeignet sind dabei basische Feststoffe. Unter basischen Feststoffen sollen dabei solche verstanden werden, deren Gemisch mit einem flüssigen, Wasser
5 enthaltenden Verdünnungsmittel, das selber einen pH-Wert von höchstens 7 aufweist, einen höheren pH-Wert als dieses Verdünnungsmittel aufweist.

Die Feststoffe sollten vorteilhaft in der als Elektrolyt verwendeten Flüssigkeit
weitestgehend unlöslich sowie in dem Batteriemedium elektrochemisch inert sein.

10 Besonders geeignet sind Feststoffe, die eine Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm, vorzugsweise 0,01 bis 10 µm und insbesondere 0,1 bis 5 µm aufweisen, wobei die angegebenen Partikelgrößen durch Elektronenmikroskopie ermittelt werden. Der Schmelzpunkt der Feststoffe liegt vorzugsweise über der für die elek-
15 trochemische Zelle üblichen Betriebstemperatur, wobei sich Schmelzpunkte von über 120°C, insbesondere von über 150°C, als besonders günstig erwiesen haben.

Dabei können die Feststoffe bzgl. ihrer äußeren Form symmetrisch sein, d.h., ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungefähr 1
20 aufweisen und als Kugeln, Granalien, annähernd runde Gebilde, aber auch in Form von beliebigen Polyedern, wie z.B. als Quader, Tetraeder, Hexaeder, Octaeder oder als Bipyramide vorliegen, oder verzerrt oder asymmetrisch sein, d.h., ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungleich 1 aufweisen und
z.B. als Nadeln, unsymmetrische Tetraeder, unsymmetrische Bipyramiden, unsym-
25 metrische Hexa- oder Octaeder, Plättchen, Scheiben oder als faserförmige Gebilde vorliegen. Sofern die Feststoffe als asymmetrische Teilchen vorliegen, bezieht sich die oben angegebene Obergrenze für die Primärpartikelgröße auf die jeweils kleinste Achse.

30 Als Verbindung VI, die in der Lage ist, mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure VII oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, sind prinzipiell alle Verbindungen verwendbar, die dieses Kriterium erfüllen.

Vorzugsweise wird die Verbindung VI ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
35 einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweist; einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Haupt-

kette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Atom aufweist, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff; einer Silicium enthaltenden Verbindung; einem mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem Aminoalkohol; einem ein- oder mehrwertigen Thiol; einer Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Unter diesen sind wiederum Verbindungen VI bevorzugt, die zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen, die mit der Carbonsäure oder Sulfonsäure reagieren können.

Bei der Verwendung von Verbindungen VI, die als funktionelle Gruppe Aminogruppen enthalten, ist es bevorzugt, solche mit sekundären Aminogruppen zu verwenden, so daß nach der Kondensation/Vernetzung entweder überhaupt keine oder nur geringe Mengen an freien NH-Gruppen in der Mischung Ia vorhanden sind.

Im einzelnen sind als bevorzugte Verbindungen zu nennen:

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweisen, mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10 alkoholischen OH-Gruppen, insbesondere zwei-, drei- und vierwertige Alkohole, vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglycol, Propan-1,2- oder -1,3-diol, Butan-1,2- oder -1,3-diol, Buten-1,4- oder Butin-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglycol, Dodecan-1,2-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, Hydrochinon, Novolak, Bisphenol A, wobei jedoch auch, wie aus obiger Definition hervorgeht, einwertige Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, n-, sek.- oder tert.-Butanol, usw. eingesetzt werden können; ferner können auch Polyhydroxyolefine, bevorzugt solche mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie z.B. α,ω -Dihydroxybutadien, verwendet werden;

Polyesterpolyole, wie sie z.B. aus Ullmanns *Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 19, S. 62-65 bekannt sind und beispielsweise durch Umsetzung zweiwertiger Alkohole mit mehrwertigen, bevorzugt zweiwertigen Polycarbonsäuren erhalten werden;

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, vorzugsweise Polyetheralkohole, wie z.B. Polymerisationsprodukte von Alkylenepoxiden, beispiels-

- weise Isobutylenoxid, Propylenoxid, Ethylenoxid, 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxy-pentan, 1,2-Epoxyhexan. Tetrahydrofuran, Styroloxid, wobei auch an den Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole, wie z.B. mit NH_2 -Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole verwendet werden können; diese Alkohole besitzen vorzugsweise ein
- 5 Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 5.000, weiter bevorzugt 200 bis 1.000, und insbesondere 300 bis 800; derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise unter den Marken Pluriol® oder Pluronic® (Firma BASF Aktiengesellschaft) kommerziell verfügbar;
- Alkohole, wie oben definiert, in denen ein Teil oder alle Kohlenstoffatome durch
- 10 Silicium ersetzt sind, wobei hier insbesondere Polysiloxane oder Alkylenoxid/Siloxan-Copolymere oder Gemische aus Polyetheralkoholen und Polysiloxanen, wie sie beispielsweise in der EP-B 581 296 und der EP-A 525 728 beschrieben sind, verwendet werden können, wobei auch bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole das auch oben Gesagte gilt;
- 15 Alkohole, wie oben definiert, insbesondere Polyetheralkohole, bei denen ein Teil oder alle Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind, wobei bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole ebenfalls das oben Gesagte gilt;
- ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Phosphoratom oder mindestens ein Stickstoffatom enthalten, wie z.B. Diethanolamin und Triethanolamin;
- 20 Lactone, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist, wie z.B. ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton oder Methyl- ϵ -caprolacton;
- eine Silicium enthaltende Verbindung, wie z.B. Di- oder Trichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Dimethylvinylchlorsilan;
- 25 Silanole, wie z.B. Trimethylsilanol;
- ein mindestens eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe aufweisendes Amin, wie z.B. Butylamin, 2-Ethylhexylamin, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Diethylentriamin, Tetraethylenpentin, Pentaethylenhexamin, Anilin, Phenylendiamin;
- 30 Polyetherdiamine, wie z.B. 4,7-Dioxydecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxytetradecan-1,14-diamin;
- ein ein- oder mehrwertiges Thiol, wie z.B. aliphatische Thiole, wie z.B. Methanthiol, Ethanthiol, Cyclohexanthiol, Dodecanthiol; aromatische Thiole, wie z.B.
- 35 Thiophenol, 4-Chlorthiophenol, 2-Mercaptoanilin;
- eine Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe,

wie z.B. 4-Hydroxythiophenol sowie Monothioderivate der oben definierten mehrwertigen Alkohole;

Aminoalkohole, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Ethyl-ethanolamin, N-Butyl-ethanolamin, 2-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-phenylethanol, Mono- oder Polyaminopolyole mit mehr als zwei aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen, wie z.B. Tris(hydroxymethyl)-methylamin, Glucamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin.

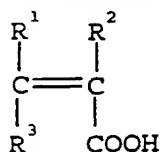
Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben definierten Verbindungen VI eingesetzt werden.

Die oben erwähnten Verbindungen VI werden erfindungsgemäß mit einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder einem Derivat davon oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon kondensiert, wobei mindestens eine, vorzugsweise alle der freien zur Kondensation befähigten Gruppen innerhalb der Verbindungen VI mit der Verbindung VII kondensiert werden.

Als Carbonsäure oder Sulfonsäure VII können im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Carbon- und Sulfonsäuren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, sowie deren Derivate eingesetzt werden. Dabei umfaßt der hier verwendete Begriff „Derivate“ sowohl Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die an der Säurefunktion modifiziert ist, wie z.B. Ester, Säurehalogenide oder Säureanhydride, als auch Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die am Kohlenstoffgerüst der Carbon- oder Sulfonsäure modifiziert ist, wie z.B. Halogen-carbon- oder -sulfonsäuren.

Als Verbindung VII sind dabei insbesondere zu nennen:
 α,β -ungesättigte Carbonsäuren oder β,γ -ungesättigte Carbonsäuren.

Besonders geeignete α,β -ungesättigte Carbonsäuren sind dabei solche der Formel



- in der R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkylreste darstellen, wobei unter diesen wiederum Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind; weiterhin gut einsetzbar sind Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, oder p-Vinylbenzoesäure, sowie Derivate davon, wie z.B. Anhydride, wie z.B. Maleinsäure- oder
5 Itaconsäureanhydrid;
Halogenide, insbesondere Chloride, wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäurechlorid;
Ester, wie z.B. (Cyclo)alkyl(meth)acrylate mit bis zu 20 C-Atomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl-, Lauryl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl-, Tetrafluorpropyl(meth)-
10 acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylate, Polyethylenglycolmono(meth)acrylate, Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Pentaerythrit-di- oder -tri(meth)acrylat, Diethylenglycolbis(mono-(2-acryloxy)ethyl)carbonat, Poly(meth)acrylate von Alkoholen, die selbst wiederum eine radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, wie
15 z.B. Ester aus (Meth)acrylsäure und Vinyl- und/oder Allylalkohol;
Vinylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinyldecanoat, Vinylstearat, Vinylpalminat, Vinylcrotonat, Divinyladipat, Divinylsebacat, 2-Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyltrifluoracetat;
20 Allylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutyrat, Allylhexanoat, Allyloctanoat, Allyldecanoat, Allylstearat, Allylpalminat, Allylcrotonat, Allylsalicylat, Allyllactat, Diallyloxalat, Diallylmalonat, Diallylsuccinat, Diallylglutarat, Diallyladipat, Diallylpimelat, Diallylcinnatricarboxylat, Allyltrifluoracetat, Allylperfluorbutyrat, Allylperfluoroctanoat;
25 β,γ -ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate, wie z. B. Vinylessigsäure, 2-Methylvinylessigsäure, Isobutyl-3-butenat, Allyl-3-butenat, Allyl-2-hydroxy-3-butenat, Diketen;
Sulfonsäuren, wie z.B. Vinylsulfonsäure, Allyl- und Methallylsulfonsäure, sowie
30 deren Ester und Halogenide, Benzolsulfonsäurevinylester, 4-Vinylbenzolsulfonsäureamid.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben beschriebenen Carbon- und/oder Sulfonsäuren eingesetzt werden.

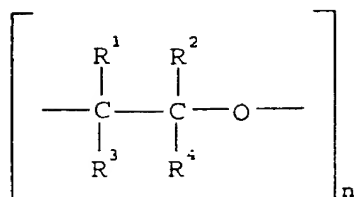
35

Somit umfaßt die Separatorschicht B in einer Ausführungsform vorzugsweise eine

Mischung I enthaltend ein Gemisch II, bestehend aus

- 5 a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoff III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μ m und
- b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von
- 10 b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus
- α) einem mehrwertigen Alkohol VI, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält,
- 15 und
- β) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VI einer α,β -ungesättigten Carbonsäure VII,
- 20 und
- b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,
- 25 wobei der Gewichtsanteil des Gemisches II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt.

Als Verbindung VIII kommen in erster Linie Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000, vorzugsweise 5.000 bis 30 20.000.000, insbesondere 100.000 bis 6.000.000, in Betracht, die in der Lage sind, Lithiumkationen zu solvatisieren und als Bindemittel zu fungieren. Geeignete Verbindungen VIII sind beispielsweise Polyether und Copolymere, die mindestens 30 Gew.-% der folgenden Struktureinheit, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung VIII, aufweist:



wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Arylgruppen, Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, oder Wasserstoff darstellen, gleich oder unterschiedlich sein und Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Silizium enthalten können.

5

Solche Verbindungen sind beispielsweise in: M. B. Armand et. al., Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, S. 131-136, oder in FR-A 7832976 beschrieben.

- 10 Die Verbindung VIII kann auch aus Gemischen aus zwei oder mehr solcher Verbindungen bestehen.

Die Gemische II sollen erfindungsgemäß zu 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem Feststoff III und zu 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-%
 15 aus einer polymeren Masse IV bestehen, wobei die Verbindung VIII der polymeren Masse IV vorteilhaft ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 100.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 8.000.000, aufweisen sollte. Die polymere Masse IV kann durch Umsetzung von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70
 20 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV einer Verbindung V und 0 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV einer Verbindung VIII, erhalten werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Mischung, die ein erfindungsgemäß verwendetes Gemisch in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 35
 25 bis 100 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäß verwendete Mischung enthalten sollte, kann ein Gemisch aus einem Feststoff III, eines Kondensationsprodukts V, gegebenenfalls einer Verbindung VIII und üblichen Zusatzstoffen wie z.B. Weichmachern, vorzugsweise polyethylenoxidhaltige oder polypropylenoxidhaltige Weichmachern, hergestellt werden.
 30

In einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Separatorschicht B Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, Acrylnitrils, Vinylidenfluorids, Vinylchlorids mit Vinylidenchlorid, Vinylchlorids mit Acrylnitril, Vinylidenchlorids mit Hexafluorpropylen, Vinylidenfluorids mit Hexafluorpropylen und einem Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylfluorid, Tetrafluorethylen und einem Trifluorethylen, wie sie beispielsweise in der US 5,540,741 und der US 5,478,668 beschrieben sind, deren diesbezügliche Offenbarungsgehalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird, verwendet. Unter diesen wiederum bevorzugt sind Copolymerisate aus Vinylidenfluorid (1,1-Difluorethen) und Hexafluorpropen, weiter bevorzugt statistische Copolymerisate aus Vinylidenchlorid und Hexafluorpropen, wobei der Gewichtsanteil des Vinylidenfluorid 75 bis 92% und der des Hexafluorpropen 8 bis 25% beträgt.

Diese Polymere, wie auch die Kondensationsprodukte V werden nach herkömmlicher, dem Fachmann wohl bekannter Art polymerisiert, vorzugsweise radikalisch polymerisiert, wobei bezüglich der erhaltenen Molekulargewichte das hierin bezüglich der Verbindung VIII Gesagte gilt.

Die Dicke der Separatorschicht B beträgt im allgemeinen 5 bis 100 µm, insbesondere 10 bis 50 µm.

Anodenschicht C und Kathodenschicht D

Als polymeres Bindemittel innerhalb dieser Schichten C und D können alle bekannten Polymere eingesetzt werden, die unter den Betriebsbedingungen von Batterien elektrochemisch, mechanisch und thermisch stabil sind und eine ausreichende Bindemittelwirkung besitzen. Dabei können die in den Schichten C und D eingesetzten polymeren Bindemittel gleich oder verschieden voneinander sein.

Insbesondere zu nennen sind:

1) Homo-, Block- oder Copolymere IV erhältlich durch Polymerisation der oben definierten Mischungen I.

2) Homo-, Block- und Copolymere, hergestellt aus

halogenhaltigen olefinischen Verbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Hexafluorpropen, Trifluorpropen, 1,2-Dichloroethen, 1,2-Difluoroethen, Tetrafluoroethen.

5

Unter diesen bevorzugt sind statistische Copolymere aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen, insbesondere solche, die einen Gehalt an Hexafluorpropen von 8 bis 25 Gew.-% und einen Gehalt an Vinylidenfluorid von 75 bis 92 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, aufweisen.

10

3) Darüber hinaus können auch konventionelle, schichtförmige Kathoden und Anoden, wie sie beispielsweise in den Beispielen aufgeführt sind, eingesetzt werden.

15 Die Kathodenschicht C enthält eine für Kathoden herkömmlicherweise verwendete elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung (Kathodenverbindung), die in der Lage ist, beim Laden Elektronen aufzunehmen, vorzugsweise eine Lithiumverbindung. Zu nennen sind dabei insbesondere:

LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xCo_yO₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂, mit 0 < x, y, z ≤ 1, Li_xMnO₂ (0 < x ≤ 1),
 20 Li_xMn₂O₄ (0 < x ≤ 2), Li_xMoO₂ (0 < x ≤ 2), Li_xMnO₃ (0 < x ≤ 1), Li_xMnO₂ (0 < x ≤ 2),
 Li_xMn₂O₄ (0 < x ≤ 2), Li_xV₂O₄ (0 < x ≤ 2.5), Li_xV₂O₃ (0 < x ≤ 3.5), Li_xVO₂ (0 < x ≤ 1),
 Li_xWO₂ (0 < x ≤ 1), Li_xWO₃ (0 < x ≤ 1), Li_xTiO₂ (0 < x ≤ 1), Li_xTi₂O₄ (0 < x ≤ 2), Li_xRuO₂
 (0 < x ≤ 1), Li_xFe₂O₃ (0 < x ≤ 2), Li_xFe₃O₄ (0 < x ≤ 2), Li_xCr₂O₃ (0 < x ≤ 3), Li_xCr₃O₄
 (0 < x ≤ 3.8), Li_xV₃S₅ (0 < x ≤ 1.8), Li_xTa₂S₂ (0 < x ≤ 1), Li_xFeS (0 < x ≤ 1), Li_xFeS₂ (0 < x ≤ 1),
 25 Li_xNbS₂ (0 < x ≤ 2.4), Li_xMoS₂ (0 < x ≤ 3), Li_xTiS₂ (0 < x ≤ 2), Li_xZrS₂ (0 < x ≤ 2), Li_xNbSe₂
 (0 < x ≤ 3), Li_xVSe₂ (0 < x ≤ 1), Li_xNiPS₂ (0 < x ≤ 1.5), Li_xFePS₂ (0 < x ≤ 1.5).

Die Anodenschicht D enthält eine übliche, aus dem Stand der Technik bekannte elektronenleitende elektrochemisch aktive Verbindung (Anodenverbindung), die in
 30 der Lage ist, beim Laden Elektronen abzugeben, wobei insbesondere die folgenden zu nennen sind:

Lithium, Lithium enthaltende Metallegierungen, micronisierter Kohlenstoffruß, natürlicher und synthetischer Graphit, synthetisch graphitierter Kohlestaub und Kohlefasern, Oxide, wie Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdenoxid, Wolfram-
 35 oxid, Carbonate, wie Titancarbonat, Molybdencarbonat, und Zinkcarbonat.

Die Anodenschicht D enthält ferner bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der sie konstituierenden Materialien (polymeres Bindemittel plus Anodenverbindung), Leitrüß und ggf. übliche Zusatzstoffe. Die Kathodenschicht C enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der sie konstituierenden Materialien (polymeres Bindemittel plus Kathodenverbindung), 0,1 bis 20 Gew.-% Leitrüß.

Haftvermittelnde Schicht E

Als haftvermittelnde Schicht E können prinzipiell alle Materialien verwendet werden, die in der Lage sind, die mindestens eine erste Schicht, wie oben definiert, sowie die mindestens eine zweite Schicht, wie oben definiert, miteinander zu verbinden, wie z.B. Schmelzklebstoffe, Heißsiegelklebstoffe, Kontaktklebstoffe, Haftklebstoffe, Dispersionshaftklebstoffe und Epoxid-Klebstoffe.

Weitere Details bzgl. der erfindungsgemäß verwendbaren Materialien in der haftvermittelnden Schicht lassen sich einem Artikel mit dem Titel "Kleben und Klebstoffe" (Chemie in unserer Zeit, Heft 4 (1980)), sowie Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977), Bd. 14, S. 227-268 sowie der darin zitierten Literatur PCT/EP98/06394 entnehmen, die bzgl. der darin beschriebenen Materialien mit Klebeeigenschaften in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen werden.

Wie eingangs bereits ausgeführt, ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die hierin definierten Schichten durch ein sogenanntes Naß-in-Naß-Beschichtungsverfahren miteinander in Kontakt gebracht werden. Die Prinzipien eines derartigen Verfahrens sind in EP-B 0 520 155, insbesondere auf der Seite 34, beschrieben, die vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird. Bei dem Naß-in-Naß-Beschichtungsverfahren werden die benötigten Schichten mit hoher Effizienz aufeinander aufgebracht. Dabei bedeutet „Naß-in-Naß“, daß nach dem Aufbringen von z.B. einer Anodenschicht D auf z.B. eine Ableiteranode die Separatorschicht B bereits zu einem Zeitpunkt aufgebracht wird, zu dem die Anodenschicht noch nicht vollständig getrocknet ist.

Dabei werden die einzelnen Schichten mit herkömmlichen Beschichtungsvorrichtungen, wie z.B. einer Walzenbeschichtungsvorrichtung, einem Rakel, einer Extrusionsbeschichtungsvorrichtung, aufgebracht. Ferner können die beiden Schich-

ten auch nahezu gleichzeitig mit einem einzigen Beschichtungskopf mit zwei Ausgängen oder einer Extrusionsbeschichtungsvorrichtung mit einer Back-up-Walze aufgebracht werden. Derartige Vorrichtungen sind ebenfalls detailliert in der in der EP-B 0 520 155 an der angegebenen Stelle zitierten Literatur beschrieben.

5

Um die Agglomerierung des Feststoffs bzw. der in der Kathoden- und Anodenschicht enthaltenen Kathoden- bzw. Anodenverbindung wird vorzugsweise innerhalb der Beschichtungsvorrichtung bzw. der Beschichtungsköpfe die aufzubringende Zusammensetzung Scherkräften ausgesetzt. Der Begriff „Naß-Zustand“ bedeutet im
10 Kontext der vorliegenden Anmeldung, daß die aufgebrachte Zusammensetzung sich beim Betasten mit der Hand noch klebrig anfühlt bzw. an der Hand haftet. In diesem sogenannten „Naß-Zustand“ weist die aufgebrachte Zusammensetzung im allgemeinen immer noch 5 bis 10 % des dieser vor der Beschichtung zugesetzten Lösungsmittels auf.

15

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, die die folgende Struktur aufweisen:

Ableiterkathode

20

eine Kathodenschicht C,
eine Separatorschicht B,
eine Anodenschicht D, und
Ableiteranode.

25

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Separatorschicht B, die Kathodenschicht C und die Anodenschicht D jeweils das bereits oben definierte statistische Copolymerisat aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen mit einem Gehalt an Hexafluorpropen von 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats.

30

Der verbindungsgemäße Verbundkörper kann zusätzlich einen Weichmacher enthalten. Derartige geeignete Weichmacher sind in der WO99/19917 und der WO99/18625 beschrieben.

35

Vorzugsweise werden als Weichmacher Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylen-

carbonat; Ether, wie z.B. Dibutylether, Di-tert.-butylether, Dipentylether, Dihexylether, Diheptylether, Dioctylether, Dinonylether, Didecylether, Didodecylether, Ethylenglycoldimethylether. Ethylenglycoldiethylether, 1-tert.-Butoxy-2-methoxyethan, 1-tert.-Butoxy-2-ethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 2-Methoxyethylether, 2-Ethoxyethylether; Oligoalkylenoxidether, wie z. B. Diethylenglycoldibutylether, Dimethylenglycol-tert.-butylmethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid; Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit $7 < n < 50$; organische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphate und Phosphonate, wie z.B. Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Triisobutylphosphat, Tripentylphosphat, Trihexylphosphat, Trioctylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Tridecylphosphat, Diethyl-n-butylphosphat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Tris(2-methoxyethyl)phosphat, Tris(tetrahydrofuryl)phosphat, Tris(1H,1H,5H-octafluoropentyl)phosphat, Tris(1H,1H-trifluorethyl)phosphat, Tris(2-(diethylamino)ethyl)phosphat, Diethylethylphosphonat, Dipropylpropylphosphonat, Dibutylbutylphosphonat, Dihexylhexylphosphonat, Dioctyloctylphosphonat, Ethyldimethylphosphonoacetat, Methyl-diethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Diethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Dipropyl(2-oxopropyl)phosphonat, Ethyldiethoxyphosphinylformiat, Trimethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Tripropylphosphonoacetat, Tributylphosphonoacetat eingesetzt. Bevorzugt sind Trialkylphosphate und Carbonate.

Der Gehalt an Weichmachern in der jeweiligen Schicht beträgt, bezogen auf das darin befindliche Gemisch bzw. das die Schicht konstituierende Material (polymeres Bindemittel plus Kathoden- bzw. Anodenmaterial) 0 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 100 Gew.-% und weiter bevorzugt 0 bis 70 Gew.-%.

Die für die jeweiligen Schichten verwendeten Ausgangsmaterialien können in einem anorganischen, vorzugsweise einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel gelöst oder dispergiert werden, wobei die resultierende Lösung eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 50.000 mPas aufweisen sollte, und anschließend in an sich bekannter Weise, wie Spritzbeschichtung, Gießen, Tauchen, Spincoaten, Walzenbeschichtung, Bedrucken im Hoch-, Tief oder Flachdruck oder Siebdruckverfahren, oder auch durch Extrusion ggfls. auf ein Trägermaterial aufgetragen werden, d.h. zu einen folienförmigen Gebilde verformt werden. Die weitere Verarbeitung kann wie üblich erfolgen, z.B. durch Entfernen des Verdünnungsmittels und Aushärten der Materialien.

Als organische Verdünnungsmittel eignen sich aliphatische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin, Toluol und Xylol, aliphatische Ester, insbesondere Ethylacetat und Butylacetat und Ketone, insbesondere Aceton, Ethylmethylketon und Cyclohexanon. Es können auch Kombinationen solcher Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Nach der Folienbildung können flüchtige Komponenten, wie Lösungsmittel oder Weichmacher, entfernt werden.

10

Sofern eine Vernetzung der Schichten erwünscht ist kann eine solche in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Bestrahlung mit ionischer oder ionisierender Strahlung, Elektronenstrahl, vorzugsweise mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 und 2.000 kV und einer Strahlendosis zwischen 5 und 50 Mrad, UV- oder sichtbarem Licht, wobei in üblicher Weise vorteilhaft ein Initiator wie Benzildimethylketal oder 1,3,5-Trimethylbenzoyl-triphenylphosphinoxid in Mengen von insbesondere höchstens 1 Gew.-% bezogen auf die zu vernetzenden Bestandteile in den Ausgangsmaterialien zugegeben werden und die Vernetzung innerhalb von im allgemeinen 0,5 bis 15 Minuten vorteilhaft unter Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden kann; durch thermische radikalische Polymerisation, vorzugsweise bei Temperaturen von über 60 °C, wobei man vorteilhaft einen Initiator wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von im allgemeinen höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die zu vernetzenden Bestandteile in den Ausgangsmaterialien zugeben kann; durch elektrochemisch induzierte Polymerisation; oder durch ionische Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch säurekatalysierte kationische Polymerisation, wobei als Katalysator in erster Linie Säuren, vorzugsweise Lewissäuren wie BF_3 , oder insbesondere LiBF_4 oder LiPF_6 in Betracht kommen. Lithiumionen enthaltende Katalysatoren wie LiBF_4 oder LiPF_6 können dabei vorteilhaft im Festelektrolyt oder Separator als Leitsalz verbleiben.

30

Ferner können die hierin beschriebenen Schichten eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung ein sogenanntes Leitsalz, und ggf. weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere organische Lösungsmittel, einen sogenannter Elektrolyt, enthalten.

Diese Stoffe können teilweise oder vollständig bei der Herstellung der Schicht der Mischung beigemischt oder nach der Herstellung der Schicht in diese eingebracht werden.

- 5 Als Leitsalze können die allgemein bekannten und beispielsweise in der EP-A 0 096 629 beschriebenen Leitsalze verwendet werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß als Leitsalz LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$, $\text{LiC}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_3$, $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_3$, mit n jeweils 2 bis 20, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiSbF_6 oder ein Gemisch aus zwei
10 oder mehr davon eingesetzt, wobei als Leitsalz vorzugsweise LiBF_4 oder LiPF_6 eingesetzt wird.

- Diese Leitsalze werden in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das die jeweilige
15 Schicht bildende Material, eingesetzt.

- Die den erfindungsgemäßen Verbundkörper bildenden Schichten weisen im allgemeinen eine Dicke von 5 bis 500 μm auf, vorzugsweise 10 bis 500 μm , weiter bevorzugt 10 bis 200 μm . Der Verbundkörper, vorzugsweise in Form einer Folie,
20 liegt im allgemeinen in einer Gesamtdicke von 15 bis 1500 μm , insbesondere mit einer Gesamtdicke von 50 bis 500 μm vor.

- Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Verbundkörpers, wie oben definiert, zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle, in einem Sensor,
25 einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie.

- Sie betrifft außerdem eine elektrochemische Zelle, umfassend einen erfindungsgemäßen Verbundkörper oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

30

- Als organische Elektrolyte kommen dabei die vorstehend unter "Weichmachern" diskutierten Verbindungen in Frage, wobei vorzugsweise die üblichen organischen Elektrolyte, bevorzugt Ester wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt
35 werden.

Die Befüllung derartiger Verbundkörper mit einem Elektrolyt und Leitsalz kann sowohl vor dem Zusammenbringen als auch vorzugsweise nach dem Zusammenbringen der Schichten, ggf. nach dem Kontaktieren mit geeigneten Ableiterelektroden, z.B. einer Metallfolie und sogar nach dem Einbringen des Verbundkörpers in ein Batteriegehäuse erfolgen, wobei die spezielle mikroporöse Struktur der Schichten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung, insbesondere bedingt durch die Anwesenheit des oben definierten Feststoffs in den jeweiligen Schichten, das Aufsaugen des Elektrolyten und des Leitsalzes und die Verdrängung der Luft in den Poren ermöglicht. Das Befüllen kann bei Temperaturen von 0°C bis ungefähr 100°C in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Befüllen mit dem Elektrolyt und dem Leitsalz nach Einbringen des Verbundkörpers in das Batteriegehäuse durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen können insbesondere als Autobatterie, Gerätebatterie, Flachbatterie, Bordbatterie, Batterie für statische Anwendungen, Batterie für Elektrotraktion oder Polymerbatterie verwendet werden.

Gegenüber den bisherigen Verfahren zur Herstellung derartiger Verbundkörper bzw. für Festelektrolyte/Separatoren weist das hierin beanspruchte Verfahren insbesondere die folgenden Vorteile auf:

- Bei dem hier vorliegenden Naß-in-Naß-Beschichtungsverfahren können die einzelnen Schichten kurz nacheinander oder sogar simultan aufgebracht werden; es handelt sich somit um ein äußerst effektives Verfahren zur Herstellung derartiger Verbundkörper.
- Bedingt durch die Tatsache, daß die in Rede stehenden Schichten bereits auf eine mechanisch stabile Substratfolie aufgetragen werden, ist es nicht notwendig, daß die Schichten an sich mechanisch nicht stabil sein müssen.
- Um einen mechanisch stabilen Verbundkörper zu erhalten, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht notwendig, einen Laminier-Schritt durchzuführen.
- Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit herkömmlichen Vorrichtungen zur Beschichtung durchgeführt werden.
- Bei Verwendung insbesondere der als Weichmacher explizit aufgeführten Trialkylphosphaten und Carbonaten ist darüber hinaus kein Extraktions-

schritt im Anschluß an die Herstellung der einzelnen Schichten bzw. des Verbundkörpers nötig.

BEISPIELE

5

Beispiel 1

Auf eine noch nicht vollständig getrocknete Elektrode, bestehend aus einer Kupferfolie (15 µm), die mit einer Suspension bestehend aus

10

200 g	MCMB-Graphit
10 g	Leitruß
6 g	PVDF
250 g	NMP

15

beschichtet wurde, wurde eine Suspension bestehend aus

20

35 g	Kynarflex [®] 2801
50 g	Wollastonit Tremin [®] 800 EST
15 g	Tris(2-ethylhexyl)phosphat
200 g	Toluol

aufgerakelt. Die Elektrode wurde anschließend bei erhöhten Temperaturen (ca. 50 bis 150°C) und reduziertem Druck getrocknet.

25

Beispiel 2

Auf eine Kupferfolie (15 µm) wurde zunächst eine Elektrode bestehend aus:

30

5600 g	MCMB-Graphit (Osaka Gas)
1500 g	Kynar [®] 2801 (Elf Atochem)
400 g	Leitruß Super [®] P (MMM Carbon)
5000 g	Propylencarbonat

35 und direkt anschließend ein Separator bestehend aus:

3000 g Kynar[®] 2801 (Elf Atochem)
2000 g Aerosil[®] 8200 (Degussa)
5000 g Propylencarbonat

- 5 unter Verwendung von zwei Zweiwellenextruderanlagen und einer Chill-Roll-Anlage coextrudiert. Die Innentemperatur im Extruder und in der Breitschlitzdüse lag bei etwa 130 bis 150°C. Der haftfeste Verbund bestehend aus Kupferfolie, Elektrode und Separator hat eine Foliendicke von 250 bis 300 µm.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers umfassend

A) mindestens eine Substratfolie A, und darauf aufgebracht,

10

B) mindestens eine Separatorschicht B,
die eine Mischung I, enthaltend ein Gemisch II, bestehend aus

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines
basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm
bis 20 µm und

15

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch
Polymerisation von

20

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensa-
tionsprodukts V aus

α) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit
einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem
Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu
reagieren, und

25

β) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer
Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine
radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist,
oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei
oder mehr davon

30

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Ver-
bindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zah-
lenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in
Haupt- oder Seitenkette,

35

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt,

oder

ein Polymer oder Copolymer des Vinylchlorids, Acrylnitrils, Vinylidenfluorids, Vinylchlorids mit Vinylidenchlorid, Vinylchlorids mit Acrylnitril, Vinylidenchlorids mit Hexafluorpropylen, Vinylidenfluorids mit Hexafluorpropylen und einem Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylfluorid, Tetrafluorethylen und einem Trifluorethylen

enthält,

und wobei die Schicht frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung, und

C) mindestens eine Kathodenschicht C, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung, die in der Lage ist, beim Laden Lithiumionen abzugeben, enthält, oder

D) mindestens eine Anodenschicht D, die eine elektronenleitende, elektrochemische Verbindung, die in der Lage ist beim Laden Lithiumionen aufzunehmen, enthält, oder

mindestens eine Kathodenschicht C und mindestens eine Anodenschicht D,

dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Separatorschicht B und die mindestens eine Kathodenschicht C oder die mindestens eine Anodenschicht D oder die mindestens eine Kathodenschicht C und die mindestens eine Anodenschicht D durch ein Naß-in-Naß-Beschichtungsverfahren miteinander in Kontakt gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Verbundkörper ferner mindestens eine haftvermittelnde Schicht E umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die mindestens eine Substratfolie A
5 eine folienförmige Ableiterelektrode ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die mindestens eine Separatorschicht B ein statistisches Copolymer aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropen mit einem Gehalt an Hexafluorpropen von 8 bis 25 Gew.-%,
10 bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, umfaßt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Verbundkörper die folgende Struktur aufweist:
Ableiterkathode
15 eine Kathodenschicht C,
eine Separatorschicht B,
eine Anodenschicht D, und
Ableiteranode.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Separatorschicht B, die Kathodenschicht C und die Anodenschicht D jeweils ein statistisches Copolymerisat aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropen mit einem Gehalt an Hexafluorpropen von 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, umfassen.
- 25 7. Verwendung eines Verbundkörpers, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie.
- 30 8. Elektrochemische Zelle, umfassend einen Verbundkörper, hergestellt mittels des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 35 9. Verwendung der elektrochemischen Zelle gemäß Anspruch 8 als Autobatterie, Gerätebatterie, Flachbatterie, Bordbatterie, Batterie für statische Anwendungen, Batterie für Elektrotraktion oder Polymerbatterie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/03131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M6/18 G02F1/15 H01M10/40 H01G9/02 G01N27/26
H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M G02F H01G G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 379 372 A (MHB JOINT VENTURE) 25 July 1990 (1990-07-25) page 3, line 54 - page 4, line 53 page 5, line 42 - line 51; claim 18 ---	1,3,5, 7-9
Y	WO 97 37397 A (BASF AG ; BRONSTERT BERND (DE); MOEHWALD HELMUT (DE)) 9 October 1997 (1997-10-09) page 23, line 15 - line 23; claims 1,7-10 page 24, line 4 - line 9 ---	1-9
Y	EP 0 859 417 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 19 August 1998 (1998-08-19) page 3, line 44 - line 51; figure 1 ---	1-9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2000

Date of mailing of the international search report

24.08.00

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andrews, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/03131

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 892 454 A (ALSTHOM CGE ALCATEL) 20 January 1999 (1999-01-20) column 8, line 31 - line 43; figures 3,7 column 9, line 35 - line 42 ---	1-9
Y	US 5 778 515 A (MENON KRISHNA) 14 July 1998 (1998-07-14) column 1, line 66 -column 2, line 44 column 7, line 44 - line 49 ---	1-9
A	US 5 705 084 A (KEJHA JOSEPH B) 6 January 1998 (1998-01-06) column 2, line 45 - line 54; claims 1,2 ---	4,6
P,X	WO 00 13249 A (BIRKE PETER ;NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 9 March 2000 (2000-03-09) page 13, line 22 -page 14, line 17; claims 1,19,30; figure 1 page 5, line 5 -page 6, line 10 ---	1-9
E	WO 00 24068 A (BIRKE PETER ;NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 27 April 2000 (2000-04-27) page 3, line 21 -page 4, line 17; claims 1,13,16,17,21,23,30; figure 1 ---	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 031502 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 2 February 1999 (1999-02-02) abstract -----	1,3,7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03131

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0379372	A	25-07-1990	US 4990413 A	05-02-1991
			DE 69003692 D	11-11-1993
			DE 69003692 T	11-05-1994
			ES 2047838 T	01-03-1994
			HK 1008402 A	07-05-1999
			JP 2236906 A	19-09-1990
			JP 3055144 B	26-06-2000

WO 9737397	A	09-10-1997	DE 19612769 A	02-10-1997
			AU 2292797 A	22-10-1997
			CA 2250107 A	09-10-1997
			CN 1220030 A	16-06-1999
			EP 0890196 A	13-01-1999
			JP 2000507629 T	20-06-2000
			ZA 9702672 A	28-09-1998

EP 0859417	A	19-08-1998	JP 10289732 A	27-10-1998

EP 0892454	A	20-01-1999	FR 2766295 A	22-01-1999
			CA 2241950 A	17-01-1999
			JP 11102686 A	13-04-1999

US 5778515	A	14-07-1998	NONE	

US 5705084	A	06-01-1998	WO 9834293 A	06-08-1998

WO 0013249	A	09-03-2000	DE 19839217 A	09-03-2000
			AU 5855999 A	21-03-2000

WO 0024068	A	27-04-2000	DE 19908532 A	27-04-2000
			AU 6473299 A	08-05-2000

JP 11031502	A	02-02-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio ktenzeichen
PCT/EP 00/03131

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M6/18 G02F1/15 H01M10/40 H01G9/02 G01N27/26
H01M4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M G02F H01G G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 379 372 A (MHB JOINT VENTURE) 25. Juli 1990 (1990-07-25) Seite 3, Zeile 54 - Seite 4, Zeile 53 Seite 5, Zeile 42 - Zeile 51; Anspruch 18 ---	1,3,5, 7-9
Y	WO 97 37397 A (BASF AG ;BRONSTERT BERND (DE); MOEHWALD HELMUT (DE)) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Seite 23, Zeile 15 - Zeile 23; Ansprüche 1,7-10 Seite 24, Zeile 4 - Zeile 9 ---	1-9
Y	EP 0 859 417 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 19. August 1998 (1998-08-19) Seite 3, Zeile 44 - Zeile 51; Abbildung 1 --- -/--	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24.08.00

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andrews, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 892 454 A (ALSTHOM CGE ALCATEL) 20. Januar 1999 (1999-01-20) Spalte 8, Zeile 31 - Zeile 43; Abbildungen 3,7 Spalte 9, Zeile 35 - Zeile 42 ---	1-9
Y	US 5 778 515 A (MENON KRISHNA) 14. Juli 1998 (1998-07-14) Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 44 Spalte 7, Zeile 44 - Zeile 49 ---	1-9
A	US 5 705 084 A (KEJHA JOSEPH B) 6. Januar 1998 (1998-01-06) Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 54; Ansprüche 1,2 ---	4,6
P,X	WO 00 13249 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 9. März 2000 (2000-03-09) Seite 13, Zeile 22 - Seite 14, Zeile 17; Ansprüche 1,19,30; Abbildung 1 Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 10 ---	1-9
E	WO 00 24068 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 3, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 17; Ansprüche 1,13,16,17,21,23,30; Abbildung 1 ---	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 031502 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 2. Februar 1999 (1999-02-02) Zusammenfassung -----	1,3,7-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International
PCT/EP 00/03131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0379372 A	25-07-1990	US 4990413 A DE 69003692 D DE 69003692 T ES 2047838 T HK 1008402 A JP 2236906 A JP 3055144 B	05-02-1991 11-11-1993 11-05-1994 01-03-1994 07-05-1999 19-09-1990 26-06-2000
WO 9737397 A	09-10-1997	DE 19612769 A AU 2292797 A CA 2250107 A CN 1220030 A EP 0890196 A JP 2000507629 T ZA 9702672 A	02-10-1997 22-10-1997 09-10-1997 16-06-1999 13-01-1999 20-06-2000 28-09-1998
EP 0859417 A	19-08-1998	JP 10289732 A	27-10-1998
EP 0892454 A	20-01-1999	FR 2766295 A CA 2241950 A JP 11102686 A	22-01-1999 17-01-1999 13-04-1999
US 5778515 A	14-07-1998	KEINE	
US 5705084 A	06-01-1998	WO 9834293 A	06-08-1998
WO 0013249 A	09-03-2000	DE 19839217 A AU 5855999 A	09-03-2000 21-03-2000
WO 0024068 A	27-04-2000	DE 19908532 A AU 6473299 A	27-04-2000 08-05-2000
JP 11031502 A	02-02-1999	KEINE	